

306759



PATENTE DE INVENCION

Le A 8443-Span

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la obtención de esteres del ácido fosfórico, fosfónico, fosfínico y tionofosfórico, tionofosfónico y tionofosfínico";

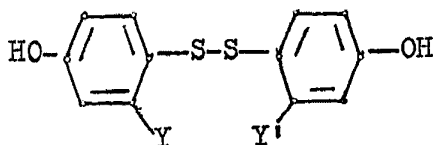
Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en Leverkusen-
Bayerwerk, Alemania.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de ésteres del ácido fosfórico, fosfónico, fosfínico y tionofosfórico, tionofosfónico, tionofosfínico de fórmula general

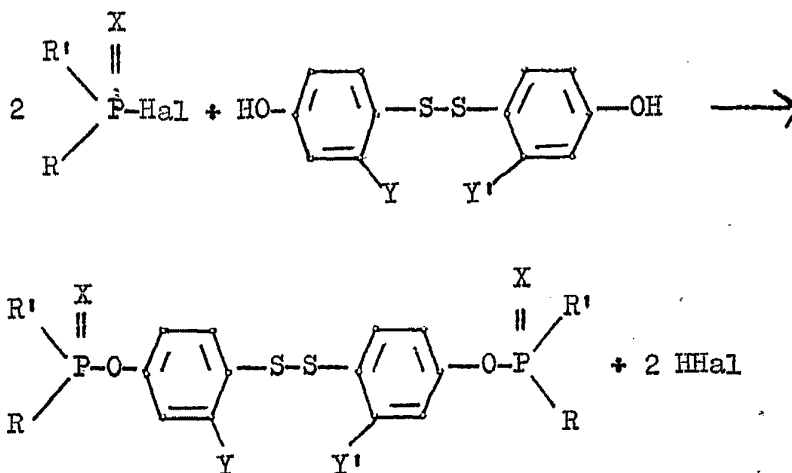
5.

301 59

-3-



La reacción según el procedimiento transcurre en el sentido de la ecuación siguiente:



5. En la fórmula mencionada en último lugar tienen R, R', X, Y e Y' el significado indicado más arriba, mientras que Hal es un átomo de halógeno, preferentemente un átomo de cloro.

10. El procedimiento según la presente invención se efectúa preferentemente en presencia de disolventes orgánicos inertes. Como tales entran especialmente en consideración las cetonas alifáticas bajas y los nitrilos, tales como acetona, cetona metiletílica, metilisopropílica, y metilisobutílica, así como nitrilo acético y propiónico,

306759



-4-

pero también se pueden emplear hidrocarburos, por ej. benzol, xilol o tolueno.

5. Además es conveniente efectuar la reacción según el presente procedimiento en presencia de medios ligadores de ácido. Para la finalidad mencionada se han acreditado ante todo los carbonatos alcalinos y los alcoholatos alcalinos, pero también las bases terciarias, tales como piridina, amina trietílica y anilina dimetílica.
- 10.

- Finalmente se desarrolla la reacción según el presente procedimiento ventajosamente a temperaturas ligera hasta moderadamente elevada (25 hasta 100°C preferentemente 40 hasta 80°C) y la mezcla se agita, después de reunir los componentes de partida, para completar la reacción aún durante cierto tiempo bajo calentamiento a las temperaturas indicadas.
- 15.

- Los productos del procedimiento se obtienen en la mayoría de los casos en forma de aceites incoloros hasta ligeramente amarillos, que tampoco bajo presión fuertemente reducida se pueden destilar sin descomposición.
- 20.

- Los compuestos poseen excelentes propiedades insecticidas y por lo tanto se emplean como medio para combatir los insectos dañinos, ante todo para la protección de las plantas.
- 25.

- En comparación con los preparados punta insecticidas de los ésteres del ácido fosfórico y tionofosfórico que se encuentran en el mercado,
- 30.

306759



-5-

los productos del presente procedimiento tienen un efecto destacadamente selectivo contra cierta clase de insectos dañinos, especialmente contra las larvas de mosquitos.

5. Esta propiedad, en forma alguna previsible de los ésteres del ácido (tiono-) fosfórico (-fosfónico, fosfínico) representa un valioso enriquecimiento de la técnica, ya que en muchos casos es necesario emplear para combatir los insectos dañinos sustancias que tengan una eficacia especial y selectiva contra determinados insectos.

10. La destacada eficacia de los productos del presente procedimiento contra las larvas de los mosquitos, que debido a la constitución de estos compuestos no era en caso alguno de esperar, se desprende de los resultados de ensayos resumidos en la tabla siguiente

15.

306759

-6-



Eficacia insecticida al aplicarse contra:

Compuesto (Constitución)	Concentra del material activo en %	larvas de mosquitos Muertes de los insectos dañinos en %
$\left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \right) \text{P} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{S} \text{---})_2$	0,000001	100
$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} \right) \text{P} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{S} \text{---})_2$	0,00000001	100
	0,000000001	80
	0,0000000001	50
	0,00000000001	40
$\left(\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right) \text{P} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{S} \text{---})_2$	0,0000001	100
	0,00000001	90
	0,000000001	80
$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \text{P} \begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{S} \text{---})_2$	0,000001	100

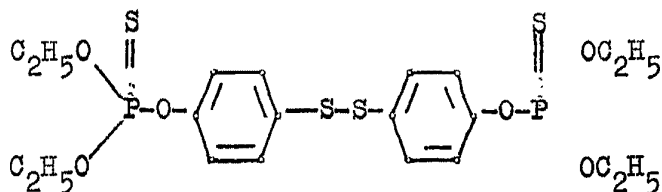
306759



-7-

Los ejemplos siguientes explican el procedimiento reivindicado:

EJEMPLO I -



Una solución de 250 g de bisulfuro

5. 4,4'-dihidroxi-difenílico en 1000 cm³ de acetonitrilo se mezcla con 320 g de carbonato potásico y después se calienta durante unos 30 minutos a 60°. Seguidamente se gotean 188,5 g de cloruro del éster del ácido O,O-dietiltionofosfórico a la mezcla de reacción y esta última se calienta terminada la reacción aún durante una hora a 60 hasta 70°C. A continuación se enfría la mezcla a 20°C y se vierte en agua. El aceite precipitado se recibe en cloruro metilénico, la fase acuosa se agita entonces aún
- 10.
15. 2 veces con cloruro metilénico y los extractos reunidos se secan sobre sulfato sódico. Después de retirar el disolvente queda el compuesto de la constitución de arriba en forma de un aceite amarillo claro con el índice de refracción $n_D^{23,5}$ 1,5747.
20. El rendimiento asciende a 542 g (98 % de la teoría).

Análisis

Calculado para un peso molecular de 554: P 11,21%
S 23,18%

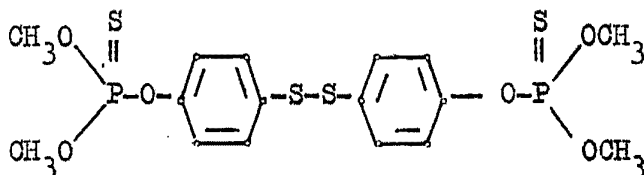
25. Encontrado: P 11,02%; S 23,20%

306, 59.

-8-



EJEMPLO 2 -

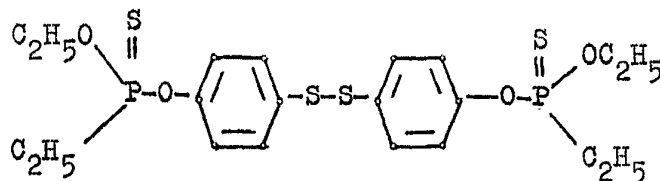


5. Se disuelven 25 g de bisulfuro 4,4'-dihidroxi-difenílico en 200 cm³ de acetonitrilo, esta solución se calienta después de agregar 32 g de carbonato potásico durante 15 minutos a 60°C y se mezcla entonces gota a gota a 25 hasta 30°C con 42 g de una solución al 77% de cloruro del éster del ácido O,O-dimetilotionofosfórico en xilol. A
10. continuación se agita la mezcla de reacción durante la noche a 25°, después se mezcla con 800 cm³ de agua, se extrae varias veces con cloruro metilénico y la solución cloruro metilénica se seca sobre sulfato sódico. Después de destilar el disolvente se obtiene el producto de la estructura
15. arriba indicada en forma de un aceite amarillo claro con el índice de refracción $n_D^{23,5}$ 1,5929. El rendimiento asciende a 48 g (96,5 % de la teoría).
- Análisis : Calculado para un peso molecular de 498: P 12,44 %; S 25,73 %
20. Encontrado: P 12,36 %; S 25,38 %

EJEMPLO 3 -

306759

-9-



5. A una solución de 37,5 g de bisulfuro 4,4'-dihidroxi-difenílico en 300 cm³ de acetonitrilo se agregan 30 g de carbonato potásico pulverizado y la mezcla se calienta a continuación durante 15 minutos a 60°. Después se gotean a la mezcla de reacción a 60 hasta 70°C 34,5 g de cloruro del éster O-etílico del ácido etilo-tionofosfónico, se calienta aún durante una hora a 60-70°C, seguidamente se enfría a 20°C y se vierte en 1000 cm³ de agua. El
10. aceite precipitado se recibe en cloruro metilénico, la solución cloruro metilénica se seca y el disolvente se destila. Como residuo quedan 49 g (94 % de la teoría) del compuesto de la estructura de arriba en forma de un aceite amarillo claro.

15.

Análisis

Calculado para un peso molecular de 522:

P 11,89 % ; S 24,55 %

Encontrado:

P 12,12 % ; S 23,83 %

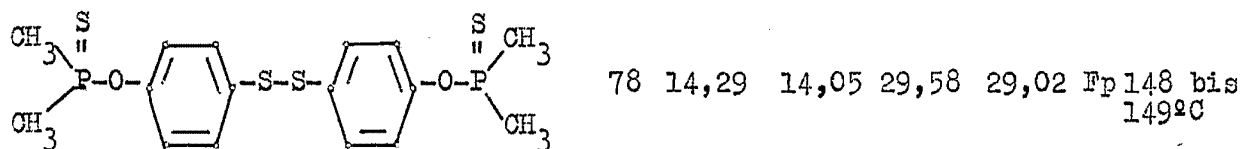
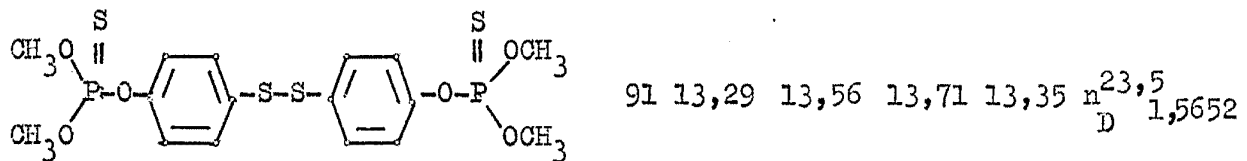
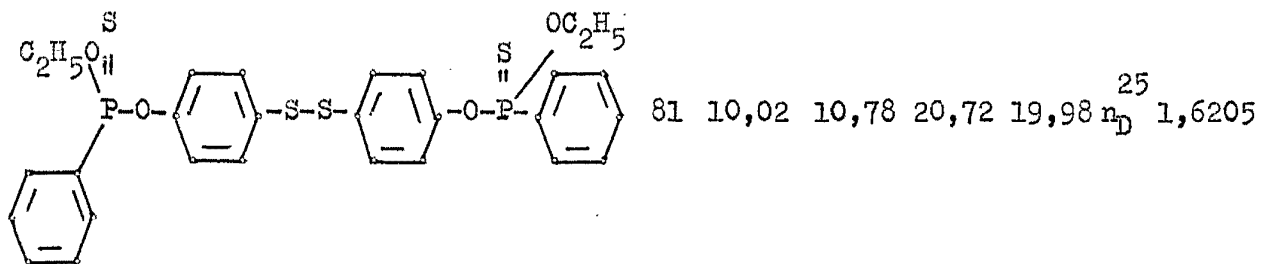
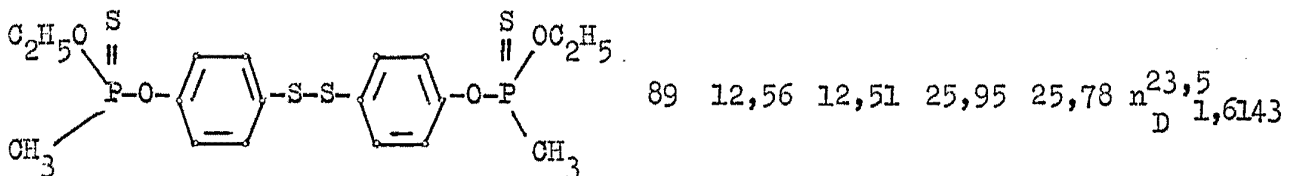
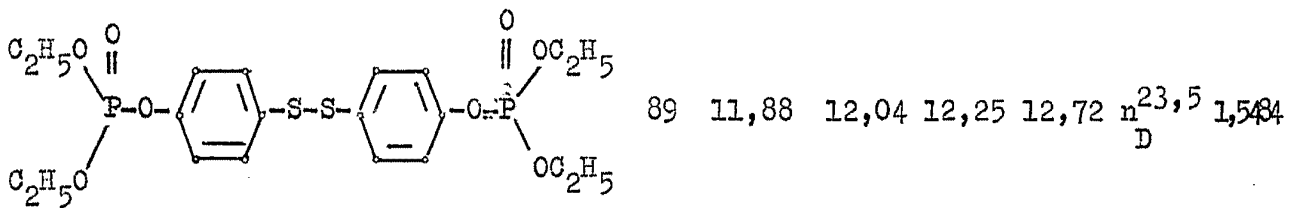
308-59



-10-

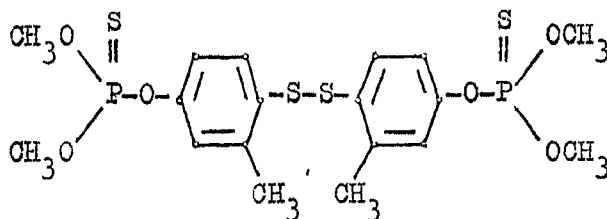
Constitución :

Rendimiento.	Análisis				Propiedades físicas (Índice refracción Punto de fusión.
	P % cal	S % en-cula	P % cal	S % en-cula	



306759

-11-

EJEMPLO 4 -

5. Se disuelven 55,6 g (0,2 mol) de bisulfuro 2,2'-dimetilo-4,4'-dihidroxi-difenílico en 500 cm³ de acetonitrilo, esta solución se mezcla con 64 g de carbonato potásico seco y pulverizado y entonces se calienta aún durante 15 minutos a 60 hasta 70°C. A continuación se gotean a la mezcla de reacción 64 g de cloruro del éster del ácido 0,0-dimetilotionofosfórico, disuelto en 150 cm³ de acetonitrilo. La mezcla
10. se deja reaccionar aún durante una hora a 70°C y finalmente se elabora como descrito en los ejemplos anteriores. El compuesto de la constitución de arriba se obtiene en forma de un aceite amarillo con el índice de refracción n_D^{24} 1,5974. El rendimiento asciende a 102 g (97% de la teoría).
- 15.

Análisis:

Calculado para un peso molecular de 526:

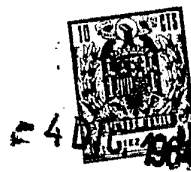
P 11,79 %; S 24,36 %

Encontrado:

P 12,00 %; S 23,93 %

20. En forma análoga se obtienen los compuestos siguientes:

30059

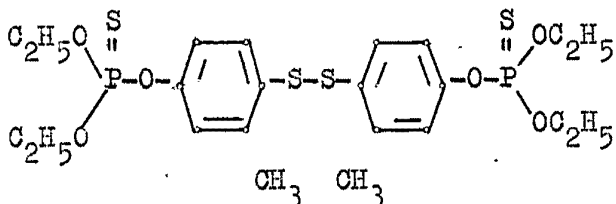


Constitución:

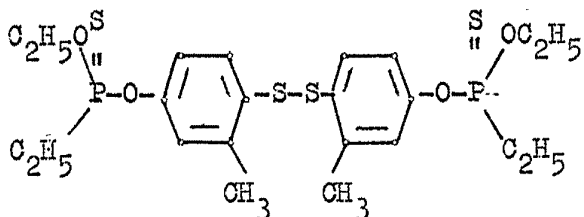
Rendimien
to % de
la teo-
ría.

Análisis
P S
% calc. % en. % cal. % em.

Propieda-
des físi-
cas
(Índice
de re-
fracción



97,5 10,65 10,81 22,00 21,54 n_D²⁴ 1,5700



98 11,28 11,48 23,25 23,23 n_D²⁴ 1,5879

306759

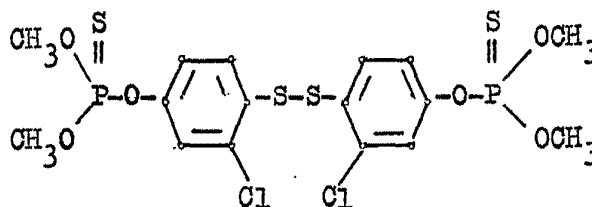


-13-

Constitución	Análisis				Propiedades físicas (Índice de refracción n_D^{24})
	P % calc.	S % Enc.	P % Cal.	S % enc	
	11,29	11,29	11,62	12,15	1,5482
	9,59	9,62	19,80	19,38	1,6270
	11,88	11,69	23,55	23,67	1,600



EJEMPLO 5 -



5. En forma análoga a como descrito en los ejemplos anteriores se obtienen de 31,9 g (0,1 mol) de bisulfuro. 2,2'-dicloro-4,4'-dihidroxi-difenílico y 32 g (0,2 mol) de cloruro del éster del ácido 0,0-dimetilotionofosfórico 52 g del producto de la estructura de arriba en forma de un aceite amarillo, viscoso, con el índice de refracción n_D^{24} 1,6120. El rendimiento asciende a 92% de la teoría.

10. Análisis:

Calculado para un peso molecular de 567: P 10,91% S 22,60%
Cl 12,51%;

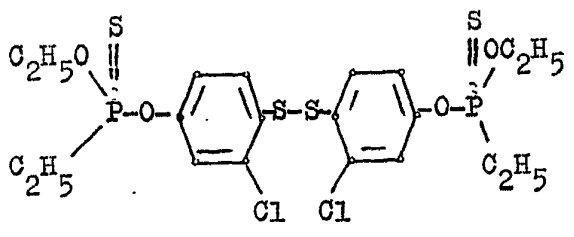
Encontrado: P 11,00%; S 22,56%
Cl 12,48%

15. En forma análoga se pueden obtener los compuestos siguientes:

706-59



Constitución	Análisis			Propiedades físicas (Índice de refracción n_D^{24})
	P % cal. % enc.	S % cal. % enc.	Cl % cal. % enc.	



10,49 10,73 21,62 21,61 12,0 11,91 1,6050

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania nº F 41.465 IVb/12 de fecha 4 de diciembre 1964 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Pa-

5.

10.

306759

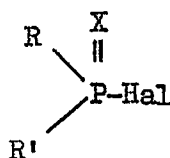


1964

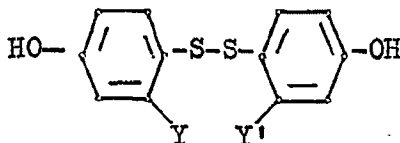
-16-

tente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ESTERES DEL ACIDO FOSFORICO, FOSFONICO, FOSFINICO Y TIONOFOSFORICO, TIONOFOSFONICO, TIONOFOSFINICO"; Caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª - Procedimiento para la obtención de ésteres del ácido fosfórico, fosfónico, fosfínico y tionofosfórico, tionofosfónico, tionofosfínico, caracterizado porque los halogenuros del éster del ácido (tiono)fosfórico (fosfónico, fosfínico) de fórmula general
- 10.



- donde R y R' son grupos de alquilo bajo o de alcoxi, preferentemente con 1 - 4 átomos de carbono, así como restos arílicos, X significa un átomo de oxígeno o de azufre y Hal un átomo de halógeno, se hacen reaccionar con bisulfuros 4,4'-dihidroxi-difenílicos de fórmula
- 15.



donde Y e Y', representan hidrógeno, halógeno o grupos de alquilo bajo, efectuándose la reacción en presencia de disolventes orgánicos inertes y medios ligadores de ácido, a una temperatura desde ligera has-

306759



-17-

ta moderadamente elevada, aplicando medios mecánicos para activar la reacción.

5. 2ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la temperatura de reacción está comprendida entre 25 y 100°C, y preferentemente entre 40 y 80°C.

10. 3ª - Procedimiento para la obtención de esteres del ácido fosfórico, fosfónico, fosfínico y tionofosfórico, tionofosfónico, tionofosfínico, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

L. GOMEZ ACEBO Y MODER